

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/JP2004/001761

18. 2. 2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2003年 2月 20日

出願番号  
Application Number: 特願 2003-042864

[ST. 10/C]: [JP 2003-042864]

|             |
|-------------|
| RECEIVED    |
| 01 APR 2004 |
| WIPO PCT    |

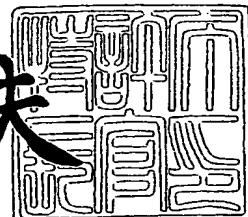
出願人  
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

PRIORITY DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

2004年 3月 18日

今井康夫



【書類名】 特許願  
【整理番号】 2711040076  
【提出日】 平成15年 2月20日  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 H01J 11/02  
C09K 11/59

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 杉本 和彦

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 日比野 純一

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 青木 正樹

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 田中 好紀

## 【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式  
会社内

【氏名】 瀬戸口 広志

## 【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

**【代理人】**

【識別番号】 100097445

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100103355

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 坂口 智康

**【選任した代理人】**

【識別番号】 100109667

**【弁理士】**

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

**【手数料の表示】**

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

**【提出物件の目録】**

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 蛍光体と蛍光体の製造方法およびプラズマディスプレイ装置

【特許請求の範囲】

【請求項1】 EuとMnとのうちの少なくとも1つ以上を付活材として添加して発光中心とし、Ba、Ca、Sr、Mgの元素のうち少なくとも1つ以上を含有する複合酸化物を母体結晶とする蛍光体の製造方法であって、

前記蛍光体の混合原料を少なくとも1回以上還元雰囲気で焼成する還元雰囲気中処理工程と、

前記還元雰囲気中処理工程の後に酸化雰囲気で焼成する酸化雰囲気中処理工程とを少なくとも有することを特徴とする蛍光体の製造方法。

【請求項2】 前記酸化雰囲気中処理工程での処理温度が600℃以上、1000℃以下であることを特徴とする請求項1に記載の蛍光体の製造方法。

【請求項3】 前記蛍光体の組成式が、 $Ba_{(1-x-y)}Sr_yMgAl_{10}O_{17} : Eu_x$  (ただし、 $0.01 \leq x \leq 0.20$ 、 $0 \leq y \leq 0.30$ ) で構成される請求項1または請求項2に記載の蛍光体の製造方法によって得られた蛍光体。

【請求項4】 1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、前記放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、前記蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイ装置であって、

前記蛍光体層のうちの少なくとも1つの蛍光体層に請求項3に記載の蛍光体を含むことを特徴とするプラズマディスプレイ装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、蛍光体と蛍光体の製造方法に関し、特にその蛍光体は、プラズマディスプレイ装置を代表とする画像表示装置や、希ガス放電ランプ、高負荷蛍光ランプを代表とする照明装置に好適に利用できるものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、コンピュータやテレビ等の画像表示に用いられているカラー表示デバイ

スにおいて、プラズマディスプレイ装置は、大型で薄型軽量を実現することができるカラー表示デバイスとして注目されている。

### 【0003】

プラズマディスプレイ装置は、3原色（赤、緑、青）を加法混色することにより、フルカラー表示を行っている。このフルカラー表示を行うために、プラズマディスプレイ装置には3原色である赤、緑、青の各色を発光する蛍光体層が備えられている。そして、プラズマディスプレイ装置の放電セル内では、希ガスの放電により波長が200nm以下の紫外線が発生し、その紫外線によって各色蛍光体が励起されて、各色の可視光が生成されている。

### 【0004】

上記各色の蛍光体としては、例えば赤色を発光する(Y、Gd)BO<sub>3</sub>:Eu<sup>3+</sup>、Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>、緑色を発光する(Ba、Sr、Mg)O·aAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mn<sup>2+</sup>、Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn<sup>2+</sup>、青色を発光するBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup>等が知られている。

### 【0005】

この中で、青色蛍光体であるBAM系と呼ばれる母体がBaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>の蛍光体は、発光輝度を高めるには、発光中心であるEuを2価で付活する必要があり、還元雰囲気で焼成し、作製している（例えば、非特許文献1参照）。その理由は、この蛍光体を酸化雰囲気で焼成するとEuは3価となり、Euは母体結晶中の2価のBa位置に正しく置換できないため、活性な発光中心となり得ず発光輝度が低下するからである。さらに青色蛍光体本来の目的を果たさず、Eu<sup>3+</sup>特有の赤色発光を生じる。

### 【0006】

また、赤色蛍光体であるユーロピウム付活酸硫化イットリウム(Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>)は、Euを3価で付活する必要があるため酸化雰囲気で焼成し、作製している。一方、母体結晶が酸化物から構成されている蛍光体では、焼成中に母体結晶から酸素原子が奪われ、蛍光体中に酸素欠陥が発生すると考えられている。このような酸素欠陥を修復する方法として、Euを3価で付活するY<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu<sup>3+</sup>は、酸素を含有する不活性ガスで焼成する方法が示されている（特許文献1参

照)。

### 【0007】

#### 【非特許文献1】

蛍光体同学会編、「蛍光体ハンドブック」、オーム社、p. 170

#### 【特許文献1】

特開2000-290649号公報（第2-3頁）

### 【0008】

#### 【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、酸化雰囲気で焼成し作製する酸化物蛍光体に比べ、還元雰囲気で焼成し作製する酸化物蛍光体は、還元雰囲気が母体結晶から酸素を奪いやすくするため、母体結晶の酸素欠陥が増大する。さらに、還元雰囲気で焼成する必要がある酸化物蛍光体を酸化雰囲気で焼成すると、付活材の本来の価数を保つことが難しいという課題がある。

### 【0009】

すなわち、母体結晶に酸素欠陥の多い蛍光体に、プラズマディスプレイ装置によって発生するエネルギーの高い紫外線（波長147nm）の照射や放電に伴うイオン衝撃が加わると、蛍光体が経時的に劣化しやすくなる。これは、酸素欠陥がある部位では、原子同士の結合が弱く、ここに高エネルギーの紫外線やイオン衝撃が加えられると、結晶構造を乱し非晶質化しやすいためと考えられる。非晶質化した部位は母体結晶の劣化を意味し、プラズマディスプレイ装置では、経時的な輝度劣化、色度変化による色ずれや、画面の焼き付け等を起こすことになる。

### 【0010】

また酸素欠陥修復のため、還元雰囲気で焼成する必要がある酸化物蛍光体を酸化雰囲気で焼成すると、例えばBAM系蛍光体では、Euは3価のEu<sup>3+</sup>となり、著しい輝度劣化を引き起こす。

### 【0011】

本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであり発光中心であるEu、Mnを2価で付活する必要がある母体結晶が酸化物の蛍光体においても、発光輝度

を低下させることなく、酸素欠陥を修復することができる蛍光体の製造方法と、発光輝度が高く、なおかつ輝度劣化の小さい蛍光体と、それを用いたプラズマディスプレイ装置を提供することを目的とする。

### 【0012】

#### 【課題を解決するための手段】

本発明の蛍光体の製造方法は、EuとMnとのうちの少なくとも1つ以上を付活材として添加して発光中心とし、Ba、Ca、Sr、Mgの元素のうち少なくとも1つ以上を含有する複合酸化物を母体結晶とする蛍光体の製造方法であって、蛍光体の混合原料を少なくとも1回以上還元雰囲気で焼成する還元雰囲気中処理工程と、還元雰囲気中処理工程の後に酸化雰囲気で焼成する酸化雰囲気中処理工程とを少なくとも有する。このような製造方法とすることにより、還元雰囲気中処理工程で生じた母体結晶の酸素欠陥が、酸化雰囲気焼成により修復されるため、発光輝度が高く、なおかつ輝度劣化の小さい蛍光体の製造方法となる。

### 【0013】

また、本発明の蛍光体の製造方法は、酸化雰囲気中処理工程での加熱処理温度を600℃以上、1000℃以下とする。このような製造方法とすることにより、母体結晶の酸素欠陥が修復されるとともにEu<sup>3+</sup>の出現もほとんどないため、赤色発光しない高輝度なものとなる。

### 【0014】

また、本発明の蛍光体は、蛍光体の組成式が、Ba<sub>(1-x-y)</sub>Sr<sub>y</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>：Eu<sub>x</sub>（ただし、0.01≤x≤0.20、0≤y≤0.30）で構成される。このようなアルミニン酸塩蛍光体では、上述の製造方法とすることにより、母体結晶の酸素欠陥修復の効果が大きい。

### 【0015】

また、本発明のプラズマディスプレイ装置は、1色または複数色の放電セルが複数配列されるとともに、放電セルに対応する色の蛍光体層が配設され、その蛍光体層が紫外線により励起されて発光するプラズマディスプレイ装置であって、蛍光体層のうち少なくとも1つの蛍光体層に上述の蛍光体を含む。このようなプラズマディスプレイ装置とすることによって、発光輝度が高く、蛍光体の母体結

晶中に酸素欠陥が少ないため、実使用時に輝度劣化の発生が抑制される。

### 【0016】

#### 【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら詳細に説明する。

### 【0017】

図1は本発明の実施の形態の蛍光体の製造方法を示す工程図であり、アルミニウム酸塩蛍光体の1つである $BaSrMgAl_{10}O_{17}:Eu$ の合成を例に説明する。

### 【0018】

ステップ1の粉体秤量工程では、各金属の原料として一般的に炭酸塩、酸化物や水酸化物である以下のものを使用し、秤量する。すなわち、バリウム源材料として炭酸バリウム、水酸化バリウム、酸化バリウム、硝酸バリウム等のバリウム化合物、ストロンチウム源材料としては炭酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、硝酸ストロンチウム等のストロンチウム化合物、マグネシウム源材料として炭酸マグネシウム、水酸化マグネシウム、酸化マグネシウム、硝酸マグネシウム等のマグネシウム化合物、アルミニウム源材料として酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム等のアルミニウム化合物、また、ユーロピウム源材料として酸化ユーロピウム、炭酸ユーロピウム、水酸化ユーロピウム、硝酸ユーロピウム等のユーロピウム化合物を用いる。そして、これらの原料を所定の構成イオンのモル比となるように秤量する。なお、本発明の実施の形態では使用しないが、カルシウム源材料としては水酸化カルシウム、炭酸カルシウム、硝酸カルシウム等のカルシウム化合物を用いる。

### 【0019】

ステップ2の混合工程では、上述の秤量された原料に、必要に応じてフッ化アルミニウム、フッ化バリウム、フッ化マグネシウム等の結晶成長促進剤であるフラックスを同時に混合する。ここで混合手段としては、例えばボールミルを用いて1～5時間程度混合する。また、原料の混合はボールミルにて湿式で混合したり、共沈法や各金属をアルコキシドとしたものを原料に用い液相で混合する等、いずれの方法でも可能である。

### 【0020】

ステップ3の充填工程では、これらの混合物を高純度アルミナ坩堝等の耐熱坩堝に充填する。

#### 【0021】

ステップ4の大気雰囲気中処理工程では、充填された混合粉末を大気雰囲気で、母体結晶の結晶成長を促進することを目的として、800℃以上、1500℃以下の温度範囲で1時間から10時間焼成する。なお、ステップ4は結晶成長の促進であるので必須のステップではない。

#### 【0022】

ステップ5の還元雰囲気中処理工程では、還元雰囲気、例えば酸素を含まない水素と窒素の混合雰囲気で所望の結晶構造を形成しうる温度で焼成する。本発明の実施の形態のアルミニン酸塩蛍光体では、1100℃以上、1500℃以下の温度範囲で1時間から50時間焼成する。

#### 【0023】

ステップ6の酸化雰囲気中処理工程では、600℃以上、1000℃以下の温度範囲の酸化雰囲気で再焼成する。本発明の実施の形態のアルミニン酸塩蛍光体では、酸化雰囲気で1時間から5時間焼成する。ここでいう酸化雰囲気とは、少なくとも前述の還元雰囲気よりも酸素分圧が高いことである。酸化雰囲気で600℃未満の焼成温度では、酸素欠陥部を補修する酸素原子が入り込むのに十分な温度でないため、酸素欠陥が修復されない。また、1000℃を越えると必要以上に3価のEuイオンが多く、2価のEuイオンが少なくなり、十分な発光をしない。

#### 【0024】

ステップ7の粉碎・分散・水洗・乾燥工程では、酸化雰囲気で焼成した混合粉末を、十分に冷却した後に、例えば分散手段としてビーズミルを用いて1時間程度湿式で粉碎および分散し、水洗する。ここで、焼成物の粉碎・分散は、ビーズミルに限らず、ボールミルやジェットミル等他のいずれの分散装置を用いてもよい。この後、粉碎・分散され水洗された蛍光体の粉末を脱水して十分に乾燥した後、所定の篩にかけ、蛍光体の粉末を得る。

#### 【0025】

なお本実施の形態では、還元雰囲気中処理工程とその後の酸化雰囲気中処理工程をそれぞれ1回としたが、Euを2価にして発光輝度を高めるための還元雰囲気中処理工程と、母体結晶の酸素欠陥を修復する酸化雰囲気中処理工程とを複数回繰り返してもよい。また大気雰囲気中処理工程が、還元雰囲気中処理工程の前に1回以上あってもよい。そして、各処理工程後には粉末を粉碎、分散、水洗してもよい。

### 【0026】

図2は、本発明の実施の形態の酸化雰囲気中処理工程での熱処理装置の断面図を示すもので、所定の酸素濃度に調整された導入ガスは、導入口41より、チャンバー42に導かれ、酸化雰囲気43が形成される。酸化雰囲気43は常圧で、アルミナ坩堝44に入った蛍光体粉末45を600℃以上、1000℃以下で1時間から5時間焼成することにより、母体結晶の酸素欠陥が修復される。加熱手段46は加熱用コイルまたは赤外線ランプよりなるものである。また、酸化雰囲気43を形成するガスは、排出口47より適宜排出される。

### 【0027】

次に、各種アルミニン酸塩蛍光体Ba<sub>(1-x-y)</sub>Sr<sub>y</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>：Eu<sub>x</sub>を少なくとも還元雰囲気中処理工程の後、酸化雰囲気中処理工程でそれぞれ作製したときの特性を実施例に基づいて説明する。

### 【0028】

#### (実施例1)

原料として、十分に乾燥して恒量となった炭酸バリウム(BaCO<sub>3</sub>)、炭酸マグネシウム(MgCO<sub>3</sub>)、酸化ユーロピウム(Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化アルミニウム(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)の各粉末を用意した。そして、これらの原料を構成イオンのモル比で、Ba:Mg:Eu:Al=0.99:1.00:0.01:10.00となるように秤量した。次に、上述の秤量された原料に、結晶成長促進剤としてフッ化アルミニウムを、ボールミルを用いて3時間混合した。

### 【0029】

次に、これらの混合物を高純度アルミナ坩堝に充填し、大気雰囲気で1200℃、1時間焼成した。その後、焼成された混合粉末を、還元雰囲気中処理工程と

して分圧比で窒素が20%、水素が80%の還元雰囲気で1200℃、10時間焼成をした。さらにその後、酸化雰囲気中処理工程として分圧比で酸素が20%、窒素が80%の酸化雰囲気で800℃、3時間焼成をした。

### 【0030】

そして、このように焼成した粉末を、十分に冷却した後に、ビーズミルを用いて1時間程度湿式で粉碎および分散し、水洗した。水洗された混合粉末蛍光体を脱水し、十分に乾燥した後、所定の篩にかけ、一般式が $Ba_{0.99}MgAl_{10}O_{17}$  :  $Eu_{0.01}$ の蛍光体粉末を作製した。

### 【0031】

次に、作製した蛍光体粉末に真空紫外エキシマ光照射装置（ウシオ電機（株）：146nm光照射器）により得られたピーク波長が146nmの真空紫外線を照射して、輝度計（ミノルタカメラ（株）：LS-110）で照射時間に対する輝度を測定した。ここでは、輝度の特性値として、以下に定義する相対輝度値を評価指標とした。相対輝度値とは、各蛍光体の相対初期発光強度に輝度維持率を乗じたものである。ここで相対初期発光強度とは、従来品の初期発光強度を100としたとき、各実施例材料の初期発光強度の割合を示したものである。また、輝度維持率とは、5000時間での各実施例材料の輝度を、各実施例材料の初期発光強度で除した百分率値である。すなわち、この相対輝度値とは、一定の時間経過後の蛍光体の輝度を、従来の蛍光体と本発明の実施例の蛍光体とで比較するものである。材料構成比、処理条件と相対輝度値とを表1に示す。

### 【0032】

#### （実施例2、3）

実施例1と同じ原料で、構成イオンのモル比を $Ba : Mg : Eu : Al = 0.9 : 1.0 : 0.1 : 10.0$ としたものを実施例2、 $Ba : Mg : Eu : Al = 0.8 : 1.0 : 0.2 : 10.0$ としたものを実施例3とする。実施例2、3と実施例1が異なる点は次の通りとする。実施例2では、大気雰囲気で1400℃、1時間、分圧比で窒素が95%、水素が5%の還元雰囲気で1100℃、10時間焼成した。実施例3では、大気雰囲気で800℃、1時間、分圧比で窒素が100%の還元雰囲気で1200℃、10時間焼成した。そして、これらの

条件で作製した蛍光体粉末を実施例1と同様に、相対輝度値で評価した。表1に、処理条件等と相対輝度値を示す。

### 【0033】

#### (実施例4～9)

実施例1の原料に加えて、炭酸ストロンチウム ( $\text{SrCO}_3$ ) の粉末を用意し構成イオンのモル比を  $\text{Ba} : \text{Sr} : \text{Mg} : \text{Eu} : \text{Al} = 0.89 : 0.10 : 1.00 : 0.01 : 10.00$ としたものを実施例4、 $\text{Ba} : \text{Sr} : \text{Mg} : \text{Eu} : \text{Al} = 0.8 : 0.1 : 1.0 : 0.1 : 10.0$ としたものを実施例5、 $\text{Ba} : \text{Sr} : \text{Mg} : \text{Eu} : \text{Al} = 0.7 : 0.1 : 1.0 : 0.2 : 10.0$ としたものを実施例6、 $\text{Ba} : \text{Sr} : \text{Mg} : \text{Eu} : \text{Al} = 0.69 : 0.30 : 1.00 : 0.01 : 10.00$ としたものを実施例7、 $\text{Ba} : \text{Sr} : \text{Mg} : \text{Eu} : \text{Al} = 0.6 : 0.3 : 1.0 : 0.1 : 10.0$ としたものを実施例8、 $\text{Ba} : \text{Sr} : \text{Mg} : \text{Eu} : \text{Al} = 0.5 : 0.3 : 1.0 : 0.2 : 10.0$ としたものを実施例9とする。実施例4～9と実施例1が異なる点は次の通りとする。実施例4では、大気雰囲気での焼成がなく、分圧比で水素が100%の還元雰囲気で1100℃、10時間焼成した。実施例5では、大気雰囲気で1300℃、1時間、分圧比で窒素が99%、水素が1%の還元雰囲気で1200℃、10時間焼成した。実施例6では、大気雰囲気で1400℃、1時間、分圧比で窒素が90%、水素が10%の還元雰囲気で1400℃、10時間焼成した。実施例7では、大気雰囲気で1300℃、1時間、分圧比で窒素が98%、水素が2%の還元雰囲気で1300℃、10時間焼成した。実施例8では、大気雰囲気で1000℃、1時間、分圧比で窒素が90%、水素が10%の還元雰囲気で1300℃、10時間焼成した。実施例9では、大気雰囲気で1200℃、1時間、分圧比で窒素が50%、水素が50%の還元雰囲気で1300℃、10時間焼成した。そして、これらの条件で作製した蛍光体粉末を実施例1と同様に、相対輝度値で評価した。表1に、処理条件等と相対輝度値を示す。

### 【0034】

#### (比較例)

比較例は、実施例5と同じ構成イオンのモル比の蛍光体を、従来の製造方法で

作製したもの（従来品）で、実施例5と異なるのは酸素欠陥修復のための酸化雰囲気中処理工程がない点である。この試料の輝度維持率は69%であり、従って相対輝度値は69である。

### 【0035】

【表1】

|      | 構成モル比 |     |      | 一般式   | 大気<br>雰囲気<br>温度 | 還元雰囲気                 | 酸化雰囲気                 | 相対<br>輝度値 |
|------|-------|-----|------|---|-----------------|-----------------------|-----------------------|-----------|
|      | Ba    | Sr  | Eu   |   |                 | 温度, H <sub>2</sub> 濃度 | 温度, O <sub>2</sub> 濃度 |           |
| 実施例1 | 0.99  | 0   | 0.01 | Ba <sub>0.99</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>0.01</sub>                   | 1200°C          | 1200°C, 80%           | 800°C, 20%            | 71        |
| 実施例2 | 0.9   | 0   | 0.1  | Ba <sub>0.9</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>0.1</sub>                     | 1400            | 1100, 5               |                       | 90        |
| 実施例3 | 0.8   | 0   | 0.2  | Ba <sub>0.8</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>0.2</sub>                     | 800             | 1200, 0               |                       | 84        |
| 実施例4 | 0.89  | 0.1 | 0.01 | Ba <sub>0.89</sub> Sr <sub>0.1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>0.01</sub> | —               | 1100, 100             |                       | 71        |
| 実施例5 | 0.8   | 0.1 | 0.1  | Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>0.1</sub>   | 1300            | 1200, 1               |                       | 88        |
| 実施例6 | 0.7   | 0.1 | 0.2  | Ba <sub>0.7</sub> Sr <sub>0.1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>0.2</sub>   | 1400            | 1400, 10              |                       | 90        |
| 実施例7 | 0.69  | 0.3 | 0.01 | Ba <sub>0.69</sub> Sr <sub>0.3</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>0.01</sub> | 1300            | 1300, 2               |                       | 74        |
| 実施例8 | 0.6   | 0.3 | 0.1  | Ba <sub>0.6</sub> Sr <sub>0.3</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>0.1</sub>   | 1000            | 1300, 10              |                       | 84        |
| 実施例9 | 0.5   | 0.3 | 0.2  | Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.3</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>0.2</sub>   | 1200            | 1300, 50              |                       | 71        |
| 比較例  | 0.8   | 0.1 | 0.1  | Ba <sub>0.8</sub> Sr <sub>0.1</sub> MgAl <sub>10</sub> O <sub>17</sub> :Eu <sub>0.1</sub>   | 1300            | 1200, 1               | —                     | 69        |

### 【0036】

表1からわかるように、アルミニン酸塩蛍光体Ba<sub>(1-x-y)</sub>Sr<sub>y</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sub>x</sub>では0.01≤x≤0.20、0≤y≤0.30の範囲で、相対輝度値が従来品である比較例に比べ、平均11向上し、発光輝度が高くなっているのがわかる。実施例1～9では、試料作成にかかる還元雰囲気焼成条件、およびそれに先立つ大気雰囲気焼成条件を種々変えているが、これによる相対輝度値への影響よりも、酸化雰囲気焼成の有無が、相対輝度値への差異をもたらしたと考えられる。特に構成イオンのモル比が同一で、酸素欠陥修復のための酸化雰囲気中処理工程の有無だけが異なる、実施例5と比較例では相対輝度値で19の差が見られるからである。さらに、酸化雰囲気焼成の効果は、以下のことから推認される。

### 【0037】

第1に、Euは通常2価にも3価にもなりうる付活材としてよく用いられるが、青色蛍光体であるBAM系の例では、その原材料からBa<sub>(1-x)</sub>MgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>の母体結晶を生成させつつ、2価のEuを2価のBaで置換させ安定な発光中心Eu<sup>2+</sup>を作る必要がある。これには、従来からの基本的焼成方法として、1000～1500°Cの高温で、4時間以上、適当な還元雰囲気で焼成すればよい。

### 【0038】

第2に、上述の還元雰囲気で生じた母体結晶の酸素欠陥修復については、分圧比酸素20%、窒素80%の酸化雰囲気で、1時間以上の焼成を施したとき、焼成温度が600°C以上であれば酸素欠陥修復効果が確認された。さらには750°C以上で、より酸素修復効果が見られた。また、酸化雰囲気での酸素欠陥修復時の焼成に伴う付活材Euの2価から3価への変化については、Eu<sup>3+</sup>に特徴的な赤色発光の発生を目安に、BAM:Eu蛍光体について調べたところ、850°C未満ではほとんど認められなかつたが、1000°Cを越えると急激に増加した。このように、1000°Cを越えない限りEuの原子価変化が現れないのは、以下の理由による。すなわち、BAM内の2価のBaを置換し、安定に存在する2価のEuが3価になるためには、電荷補償の点から、母体結晶内でEuを取り巻いて空格子を作る必要があり、母体結晶内の原子移動を伴うので、この反応には結晶成長に相当する1000°Cを越える高温を要するからである。これらの結果から、酸化雰囲気による焼成で、母体結晶の酸素欠陥を修復する際、焼成温度が600°C以上、1000°C以下、より好ましくは750°C以上、850°C以下の場合には、還元雰囲気で生成されたBAM:Euの安定な2価のEuが、3価に変わることなく、酸素欠陥修復が可能で、安定な酸化物蛍光体が得られる。

### 【0039】

また、Srは蛍光体の組成に含まれていなくてもよいが、Srが含まれているとBa<sup>2+</sup>の一部がよりイオン半径の小さなSr<sup>2+</sup>で置換され、結晶構造の格子定数を少し縮めて、青色蛍光体の発光色をより望ましい色に近づけることができる。

### 【0040】

次に、図3は本発明の実施の形態のプラズマディスプレイ装置の要部斜視図である。前面板PA1は、透明で絶縁性の前面基板11上に、走査電極12aと維持電極12bよりなる表示電極15と、これらを覆うように誘電体層13とが形成され、さらにこの誘電体層13上に保護層14が形成されて構成される。

### 【0041】

ここで表示電極15は前面基板11上に一定のピッチを有し、所定の本数形成

されている。また誘電体層13は表示電極15の形成後で、しかも、この表示電極15を確実に覆うことが必要とされるために、一般的には低融点ガラスを印刷・焼成方式で形成している。ガラスペースト材料としては、例えば酸化鉛(PbO)、酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)、酸化ホウ素(B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、酸化亜鉛(ZnO)および酸化バリウム(BaO)等を含む、いわゆる(PbO-SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZnO-BaO)系ガラス組成を有する低融点ガラスペーストを用いることができる。このガラスペーストを用いて、例えばスクリーン印刷と焼成とを繰り返すことで、所定の膜厚の誘電体層13を容易に得ることができる。なお、この膜厚は表示電極15の厚さや、目標とする静電容量値等に応じて設定すればよい。本発明の実施の形態では、誘電体層13の膜厚は約40μmである。さらに酸化鉛(PbO)、酸化ビスマス(Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)および酸化リン(PO<sub>4</sub>)の少なくとも1つを主成分とするガラスペーストを用いることもできる。

#### 【0042】

また、保護層14は、プラズマ放電により誘電体層13がスパッタリングされないようにするために設けるもので、耐スパッタリング性に優れた材料であることが要求される。このために、酸化マグネシウム(MgO)が多く用いられている。

#### 【0043】

一方、同様に透明で絶縁性を有する背面基板16上に、画像データを書き込むためのデータ電極17が前面板PA1の表示電極15に対して直交する方向に形成される。このデータ電極17を覆うように背面基板16面上に絶縁体層18を形成した後、このデータ電極17と平行で、かつデータ電極17間のほぼ中央部に隔壁19を形成する。また隔壁19間で挟まれた領域に、蛍光体層20が形成されて、背面板PA2が構成される。なお、この蛍光体層20はR光、G光およびB光に発光する蛍光体が隣接して形成され、これらで画素を構成している。

#### 【0044】

なお、データ電極17は抵抗の低い銀やアルミニウムや銅等の単層構造膜、あるいはクロムと銅の2層構造、クロムと銅とクロムの3層構造等の積層構造膜を、印刷・焼成方式やスパッタリング等の薄膜形成技術で形成する。また、絶縁体

層18は誘電体層13と同一の材料と成膜方式で形成することもできる。さらに酸化鉛（PbO）、酸化ビスマス（Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）および酸化リン（PO<sub>4</sub>）の少なくとも1つを主成分とするガラスペーストを用いてもよい。前述の製造方法で製造し、それぞれR光、G光およびB光に発光する蛍光体を、例えばインクジェット法で隔壁19で囲まれた領域に塗布し、蛍光体層20を形成する。

#### 【0045】

前面板PA1と背面板PA2とを対向させると、隔壁19、前面基板11上の保護層14、および背面基板16上の蛍光体層20で囲まれた放電空間30が形成される。この放電空間30にNeとXeの混合ガスを約66.5kPaの圧力で充填し、走査電極12aと維持電極12b間に数10～数100kHzの交流電圧を印加して放電させると、励起されたXe原子が基底状態に戻る際に発生する紫外線により蛍光体層20を励起することができる。この励起により蛍光体層20は、塗布された材料に応じてR光、G光またはB光の発光をするので、データ電極17により発光させる画素および色の選択を行えば、所定の画素部で必要な色を発光させることができ、カラー画像を表示することが可能となる。

#### 【0046】

図4は、前述のプラズマディスプレイ装置に使用した蛍光体の輝度変化率を示すグラフである。表示電極15間に振幅180V、周波数15kHzのパルス電圧を印加し、本発明の実施の形態で製造された実施例5の蛍光体と従来の方法で製造された比較例の蛍光体とを調べた発光輝度の経時変化である。点灯初期の発光輝度を100%とし、各点灯時間での発光輝度を点灯初期の発光輝度で除した値を輝度変化率とする。5000時間点灯時の輝度変化率は、従来の方法で製造された蛍光体は72%に低下するのに対して、本発明の実施の形態で製造された蛍光体は84%の発光輝度を維持しており、輝度変化率のみの点からでも12%の改善が得られ、輝度劣化が抑制された。これは本発明の実施の形態の製造方法で得られた蛍光体は、還元雰囲気で焼成された後に酸化雰囲気で焼成されているため、蛍光体の結晶構造中に酸素欠陥が少なく、非晶質構造を取る部分も少なくなる。その結果、紫外線照射やイオン衝撃があっても結晶構造の劣化が少なく、輝度劣化も小さくなる。

**【0047】**

なお、本実施の形態では、BAM系で付活材としてEu<sup>2+</sup>を用いた場合で説明したが、その他のEu<sup>2+</sup>を付活材とするCaMgSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>:Euや、付活材としてMn<sup>2+</sup>を用いた酸化物を母体結晶とする緑色蛍光体(Ba、Sr、Mg)O·aAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Mnでも、酸化雰囲気焼成により発光輝度が高く、輝度劣化の抑制効果があった。

**【0048】****【発明の効果】**

以上説明したように、本発明の蛍光体の製造方法は、EuとMnとのうちの少なくとも1つ以上を付活材として添加して発光中心とし、Ba、Ca、Sr、Mgの元素のうち少なくとも1つ以上を含有する複合酸化物を母体結晶とする蛍光体の製造方法であって、蛍光体の混合原料を少なくとも1回以上還元雰囲気で焼成する還元雰囲気中処理工程と、還元雰囲気中処理工程の後に酸化雰囲気で焼成する酸化雰囲気中処理工程とを少なくとも有することである。このような製造方法とすることにより、発光中心であるEu、Mnを2価で付活する必要がある母体結晶が酸化物の蛍光体においても、発光輝度を低下させることなく、酸素欠陥を修復することができる蛍光体の製造方法と、発光輝度が高く、なおかつ輝度劣化の小さい蛍光体と、それを用いたプラズマディスプレイ装置を提供することができるという大きな効果を有する。

**【図面の簡単な説明】****【図1】**

本発明の実施の形態の蛍光体の製造方法を示す工程図

**【図2】**

本発明の実施の形態の酸化雰囲気中処理工程での熱処理装置の断面図

**【図3】**

本発明の実施の形態のプラズマディスプレイ装置の要部斜視図

**【図4】**

本発明の実施の形態のプラズマディスプレイ装置に使用した蛍光体の輝度変化率を示すグラフ

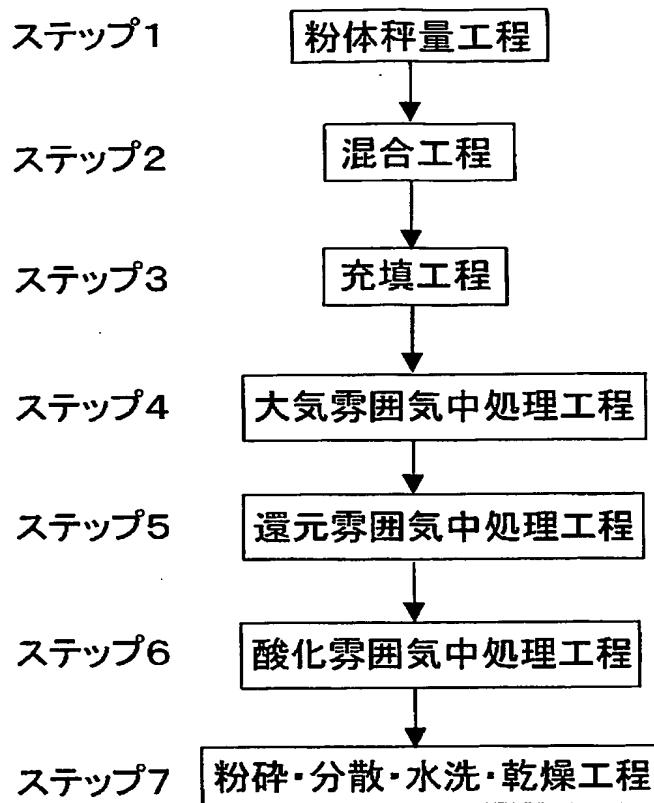
## 【符号の説明】

- 1 1 前面基板
- 1 2 a 走査電極
- 1 2 b 維持電極
- 1 3 誘電体層
- 1 4 保護層
- 1 5 表示電極
- 1 6 背面基板
- 1 7 データ電極
- 1 8 絶縁体層
- 1 9 隔壁
- 2 0 萤光体層
- 3 0 放電空間
- 4 1 導入口
- 4 2 チャンバー
- 4 3 酸化雰囲気
- 4 4 アルミナ坩堝
- 4 5 萤光体粉末
- 4 6 加熱手段
- 4 7 排出口
- P A 1 前面板
- P A 2 背面板

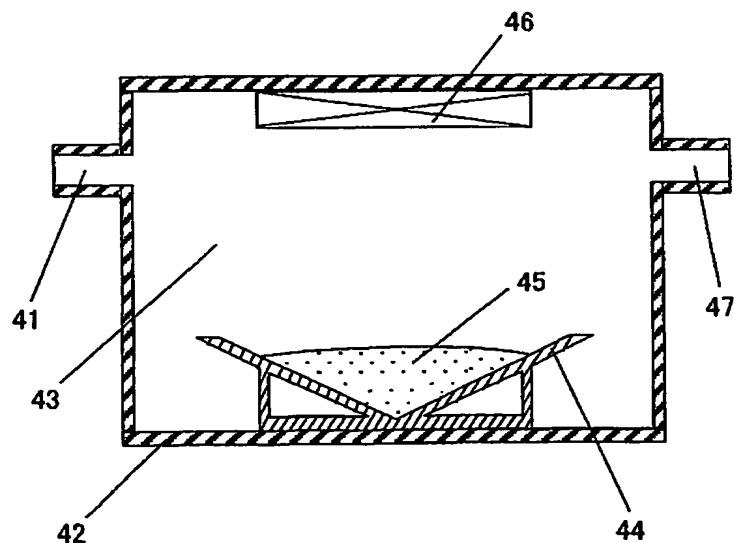
【書類名】

図面

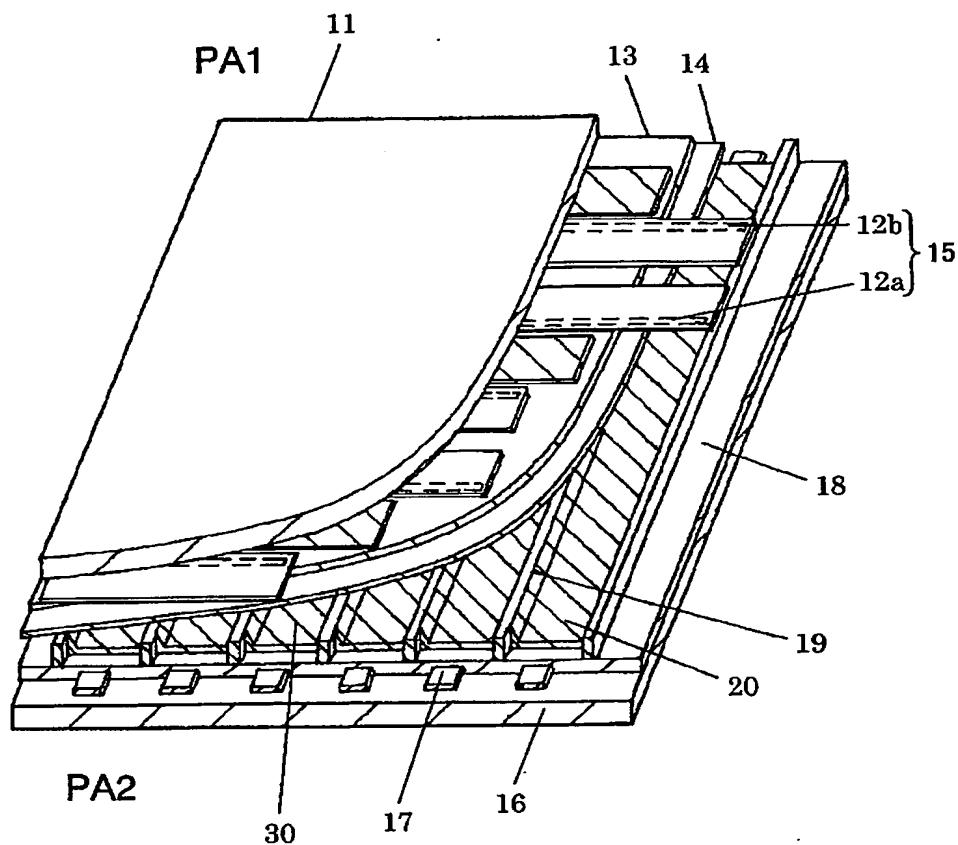
【図1】



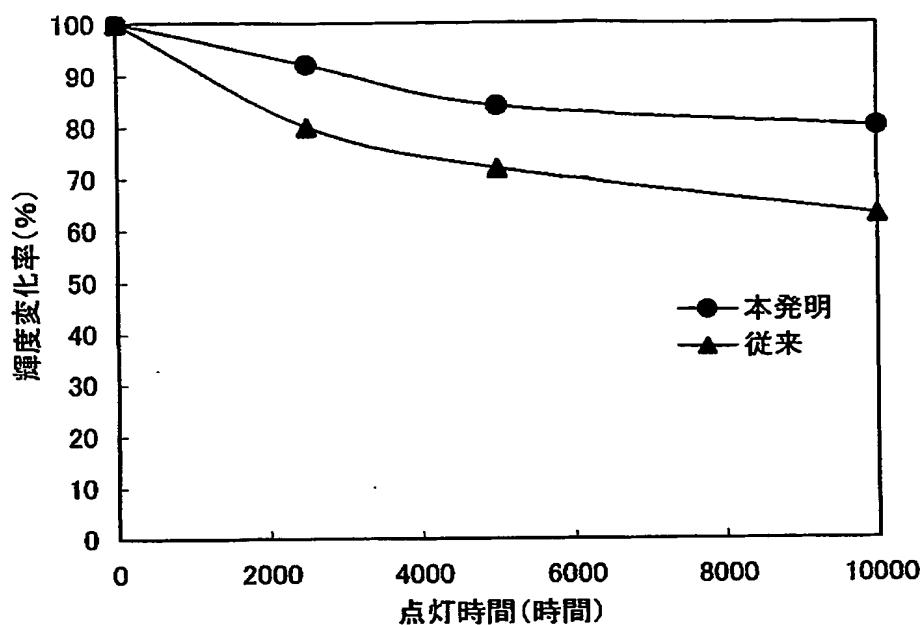
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 母体結晶が酸化物から構成されている蛍光体では、還元雰囲気の焼成により、母体結晶から酸素原子が奪われやすく、蛍光体中の酸素欠陥が増大する。

【解決手段】 蛍光体の粉体を秤量、混合、充填する工程の後に、少なくとも一回以上還元雰囲気で焼成する工程と、最後の還元雰囲気中処理工程の後に酸化雰囲気で焼成する工程を有することとする。また、酸化雰囲気中処理工程での焼成温度を600℃以上、1000℃以下とする。

【選択図】 図1

2003-042864

出願人履歴情報

識別番号

[000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏名 松下電器産業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

**BLACK BORDERS**

**IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**

**FADED TEXT OR DRAWING**

**BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**

**SKEWED/SLANTED IMAGES**

**COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**

**GRAY SCALE DOCUMENTS**

**LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**

**REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

**OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**